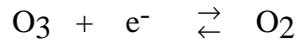


Exercice V-8 :***Etude du comportement de l'eau de Javel
et de quelques oxydants en solution aqueuse***

L'eau de Javel est une solution d'hypochlorite de sodium, (NaClO) et de chlorure de sodium, (NaCl). Sur une bouteille d'eau de Javel commerciale, est inscrite la recommandation suivante : *Au contact d'un acide ou de détartrants, dégage un gaz toxique.*

- 1- Donner la configuration électronique du chlore Cl et de l'oxygène O.
- 2- Donner la structure de Lewis de l'ion hypochlorite. Préciser les nombres d'oxydations des éléments chlore et oxygène dans l'ion.
- 3- HClO/ClO^- est un couple acido-basique, de $\text{pK}_a = 7,5$. Donner les domaines de prédominance de chacune des espèces de ces espèces.
- 4- Quel est le gaz formé en milieu acide ? Ecrire la réaction et calculer sa constante pour une solution de $\text{pH} = 1$.
- 5- Ecrire la réaction possible de transformation des ions hypochlorites sur l'eau en milieu basique.
- 6- Pourquoi peut-on conserver de l'eau de javel ?
L'ozone est un puissant oxydant utilisé en chimie organique, notamment pour l'oxydation des alcènes.
- 7- Comment produit-on de l'ozone industriellement ?
- 8- Quel est le nombre d'oxydation de chacun des atomes d'oxygène de la molécule d'ozone O_3 ?
Préciser la structure de Lewis de l'ozone.

- 9- Equilibrer la demi-équation électronique :



Justifier cette équation à partir des n.o. des différents atomes d'oxygène considérés.

- 10- Ecrire l'équation-bilan de l'action de l'ozone sur une solution d'acide chlorhydrique. En calculer sa constante.

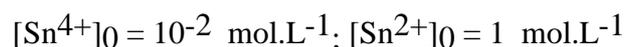
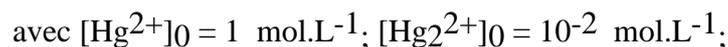
- 11- On souhaite dans cette question étudier la stabilité de l'eau oxygénée, solution aqueuse d'hydroperoxyde H_2O_2 .

- a-* Déterminer la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})$.
- b-* Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces H_2O_2 , O_2 , et H_2O pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{lim}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ et $\text{pH} = 0$.
- c-* Le peroxyde d'hydrogène est-il stable en solution ? Sinon, écrire l'équation-bilan de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Commenter le résultat obtenu.

- 12- Les solutions de permanganate de potassium sont usuellement utilisées en milieu acide pour oxyder des alcools en cétone ou acide carboxylique. Il existe néanmoins différents réducteurs conjugués du permanganate.

- a-* Déterminer la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$.
- b-* On mélange 10 mL de solution de sulfate de manganèse et 10 mL de solution de permanganate de potassium toutes deux à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à $\text{pH} = 0$.

- 13- Dans cette question, on se propose d'étudier le fonctionnement d'une pile, schématisée par :



Les solutions des deux compartiments ont le même volume $V = 50 \text{ mL}$.

- a-* Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes; en déduire la polarité de la pile et l'équation-bilan de sa réaction de fonctionnement.



- b-** Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

Données :

Numéros atomiques

C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; Cl : 17

Potentiels standard (en V) :

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 ; E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,56 ; E^\circ(\text{O}_3(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})) = 2,08 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V} ; E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

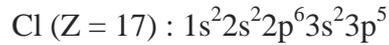
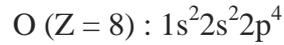
$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V} ; E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$$

Valeur numérique

$$\frac{298.R.\ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Correction :

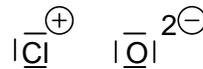
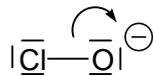
1- La configuration électronique du chlore Cl et de l'oxygène O est :



On applique les règles de construction ou *Aufbau* :

- **règle de Klechkowsky** : remplissage selon l'énergie croissante des orbitales atomiques selon $n+1$ et à mêmes valeurs de $n+1$ selon n croissant ;
- **règle d'exclusion de Pauli** : 2 électrons doivent être décrits par la donnée de 4 nombres quantiques, n , l , m et m_s , dont au moins 1 diffère par sa valeur, soit au plus 2 électrons par orbitale atomique à spin antiparallèle ;
- **règle de Hund** : la configuration électronique la plus stable est à spin maximum.

2- La structure de Lewis de l'ion hypochlorite ClO^- est :



**Attribution des électrons
des liaisons à l'élément le plus
électronégatif
Calcul du nombre d'oxydation**

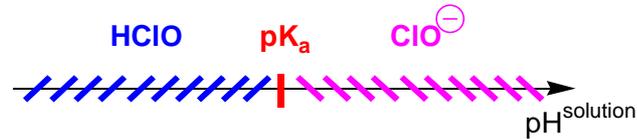
Structure de Lewis de l'ion hypochlorite et nombre d'oxydation

Le chlore étant moins électronégatif que l'oxygène, les électrons de la liaison Cl-O sont formellement attribués à l'élément oxygène. Ce dernier a alors 4 doublets autour de lui, pour être neutre, il ne lui faut que 6 électrons de valence, il porte donc une charge négative -2 , son nombre d'oxydation est donc de $(-II)$. Le chlore a par conséquent 3 doublets d'électrons, pour être neutre, il lui faut 7 électrons de valence, il porte donc une charge positive, $+1$, son nombre d'oxydation est de $(+I)$.

On vérifie que :

$$\sum_{\text{nbre d'éléments}} \text{n.o.} \times \text{nbre d'éléments} = \text{charge globale de l'édifice}$$

- 3- HClO/ClO^- est un couple acido-basique, de $\text{pK}_a = 7,5$. Les domaines de prédominance de chacune des espèces de ces espèces selon une échelle de pH de la solution sont :

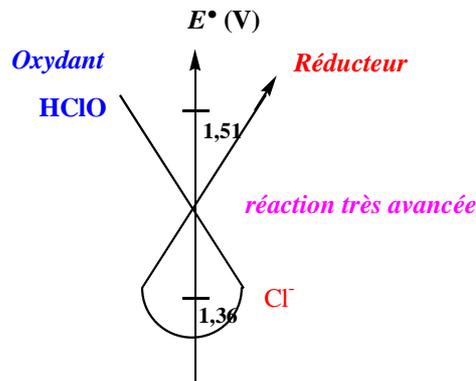


Domaines de prédominance de l'acide HClO et de l'ion hypochlorite ClO⁻

- 4- En milieu acide, il se dégage du dichlore selon la réaction :

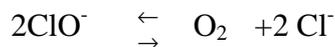


En effet, un classement standard de la force des oxydants et des réducteurs mis en présence, montre que la réaction est prépondérante :



Prévision standard de la réaction entre HClO et Cl⁻ en milieu acide

- 5- En milieu basique, les ions hypochlorite peuvent oxyder l'eau avec un dégagement de dioxygène selon la réaction suivante :



Les solutions d'hypochlorite de sodium ne sont donc pas stables.

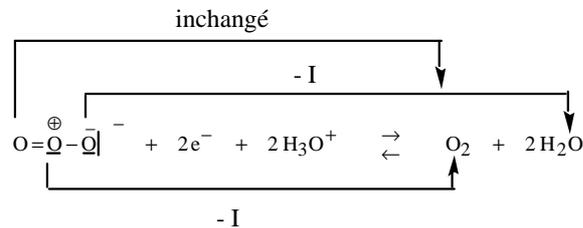
- 6- On peut néanmoins conserver de l'eau de javel car la vitesse d'oxydation de l'eau est très lente. Les solutions d'eau de javel sont dites *métastables*.
- 7- L'ozone est produit industriellement à partir d'un flux de dioxygène passant sur un arc électrique (production naturelle d'ozone en montagne (là où l'air est « pur » soit riche en oxygène, au niveau des lignes à haute tension, bien sûr aérienne).

- 8- Le nombre d'oxydation moyen des atomes d'oxygène dans la molécule d'ozone O_3 est de 0, mais ce nombre ne reflète pas la réalité, puisque d'après la formule de Lewis de O_3 , représentée ci-dessous on a 3 n.o. différents (O, +I, -I) :



Structure de Lewis de l'ozone et nombre d'oxydation des différents atomes d'oxygène

- 9- La demi-équation électronique est équilibrée selon :



- 10- L'équation-bilan de la décomposition de l'ozone en présence d'acide chlorhydrique est :



L'ozone est plus oxydant que le dichlore. Il y a donc oxydation des ions chlorure et dégagement de dichlore (gaz verdâtre, toxique !).

La constante d'équilibre se calcule en considérant :

- le potentiel de la solution est unique ;
- il y a 2 couples en présence dans cette solution : O_3 / O_2 et Cl^- / Cl_2 ;
- il y a donc égalité, par unicité du potentiel de la solution, des potentiels d'oxydoréduction des 2 couples en présence :

$$E_{O_3 / O_2} = E_{Cl_2 / Cl^-}$$

soit en appliquant la formule de Nernst à chacun des couples :

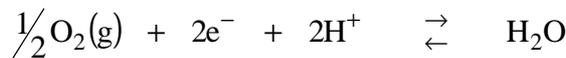
$$E_{\text{O}_3/\text{O}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{P_{\text{O}_3}/P^\circ \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)^2}{P_{\text{O}_2}/P^\circ} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{P_{\text{Cl}_2}/P^\circ}{\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ}\right)^2}$$

$$\text{d'où } \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{P_{\text{Cl}_2}/P^\circ \cdot P_{\text{O}_2}/P^\circ}{\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ}\right)^2 \cdot P_{\text{O}_3}/P^\circ \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)^2} = \frac{0,06}{2} \cdot \log K^\circ = E_{\text{O}_3/\text{O}_2}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ$$

$$\text{soit } K^\circ = 10^{\frac{E_{\text{O}_3/\text{O}_2}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ}{0,06} \times 2} = 10^{24}$$

La réaction est donc quantitative. Sa vitesse peut être néanmoins très lente !

11a- On suppose une solution contenant de l'eau, du dioxygène et du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , solution d'eau oxygénée aérée. Le potentiel de la solution est unique, il y a donc égalité des potentiels d'oxydoréduction des couples en présence, caractérisés par les $\frac{1}{2}$ équations d'oxydoréduction suivantes :



de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)^{1/2}}{1}$$



de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2} = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)}{\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ}}$$



de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)^2 \times \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ}}{1}$$

On a donc :

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{soit : } E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 2 \times E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2}$$

les termes logarithmiques se simplifient et il vient :

$$E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 2 \times E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2} = 2 \times 1,23 - 0,68 = 1,78 \text{ V}$$

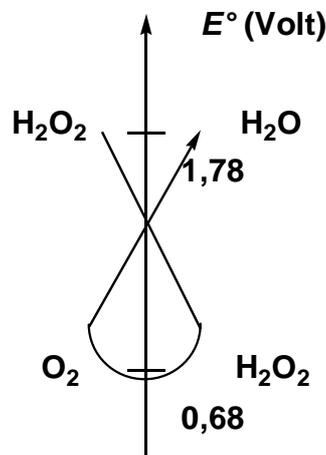
b- On détermine les potentiels de frontière :

$$E^{\text{frontière}}_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{(1)^2 \times (0,2)^{1/2}}{1} = 1,22 \text{ V ;}$$

$$E^{\text{frontière}}_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,68 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{(1)^2 \times (0,2)}{0,1} = 0,69 \text{ V ;}$$

$$E^{\text{frontière}}_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,78 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{(1)^2 \times 0,1}{1} = 1,75 \text{ V}$$

c- Le peroxyde d'hydrogène n'est pas stable en solution aqueuse. Il se dismute en eau et dioxygène selon l'équation-bilan :



de constante d'équilibre déterminée à partir de l'égalité des potentiels d'oxydoréduction des couples en présence (par unicité du potentiel) O_2/H_2O_2 et H_2O_2/H_2O :

$$E_{H_2O_2 / H_2O} = E_{H_2O_2 / H_2O}$$

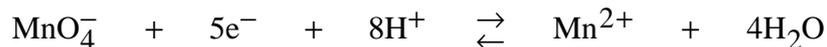
$$E^\circ_{O_2(g) / H_2O_2} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\left(\frac{[H^+]}{c^\circ}\right)^2 \times \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)}{\frac{[H_2O_2]}{c^\circ}} = E^\circ_{H_2O_2 / H_2O} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\left(\frac{[H^+]}{c^\circ}\right)^2 \times \frac{[H_2O_2]}{c^\circ}}{1}$$

$$\text{soit } \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\frac{[H_2O_2]}{c^\circ} \times \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{[H_2O_2]_{\text{éq}}}{c^\circ}\right)^2} = E^\circ_{H_2O_2 / H_2O} - E^\circ_{O_2(g) / H_2O_2}$$

$$\text{ou } \log K = \frac{E^\circ_{H_2O_2 / H_2O} - E^\circ_{O_2(g) / H_2O_2}}{0,06} \times 2$$

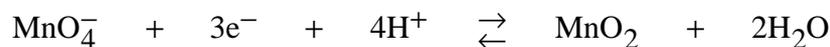
$$\text{soit } K = 4,6 \cdot 10^{36}$$

12a-On trouve :



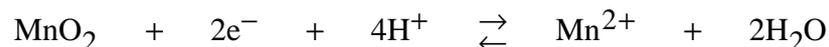
de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E^\circ_{MnO_4^- / Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$



de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{MnO_4^- / MnO_2} = E^\circ_{MnO_4^- / MnO_2} + \frac{0,06}{3} \times \log \left([MnO_4^-] \cdot [H^+]^3 \right)$$



de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

En considérant que dans une solution contenant les 3 espèces MnO_4^- , MnO et Mn^{2+} , il y a par unicité du potentiel égalité des potentiels d'oxydoréduction des couples en présence, soit par exemple :

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} = E_{\text{MnO} / \text{Mn}^{2+}}$$

On a alors :

$$\begin{aligned} 5 \times E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} &= 3 \times E_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} + 2 \times E_{\text{MnO} / \text{Mn}^{2+}} \\ 5 \times E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} &= 3 \times E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} + 2 \times E^\circ_{\text{MnO} / \text{Mn}^{2+}} \\ E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} &= \frac{3 \times 1,70 + 2 \times 1,23}{5} = 1,51 \text{ V} \end{aligned}$$

b- La réaction prépondérante est :



de constante d'équilibre :

$$\log K = \frac{E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} - E^\circ_{\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}}}{0,06} \times 6$$

$$\text{soit } K = 10^{47}$$



E.I. (mmol) 1 1

E.F. (mmol) 1 - 2x

1 - 3x

5x

inchangé

La réaction étant quantitative :

$$x = \frac{1}{3},$$

$$\text{soit } [\text{MnO}_4^-] = \frac{1 - \frac{2}{3}}{20} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit alors à partir de la constante d'équilibre avec le $\text{pH} = 0$, soit une concentration en proton de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

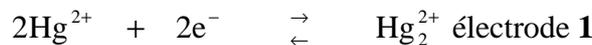
$$K = \frac{1}{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot [\text{Mn}^{2+}]^3}$$

$$\text{d'où } [\text{Mn}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{1}{[\text{MnO}_4^-]^2 \cdot K}} = 3,3 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La masse de solide formé MnO_2 à $\text{pH} = 0$ est égale :

$$m_{\text{MnO}_2} = \frac{5}{3} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{MnO}_2} = \frac{5}{3} \cdot (54 + 2 \times 16) = 0,14 \text{ g}$$

13a- Le potentiel de chacune des 2 électrodes est déterminé à partir de la formule de Nernst et des $\frac{1}{2}$ équations électroniques des couples en présence :

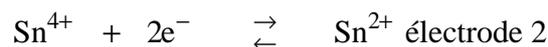


de potentiel d'oxydoréduction :

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot c^\circ}$$

$$\text{soit } E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}] \cdot c^\circ}$$

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0,91 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{10^{-2}} = 0,97 \text{ V}$$



$$\text{de potentiel d'oxydoréduction : } E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

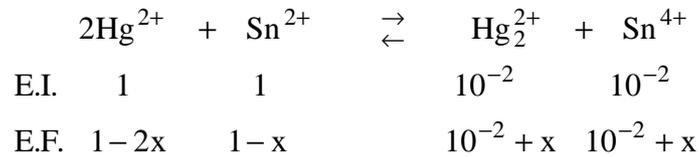
$$\text{soit } E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{10^{-2}}{1} = 0,09 \text{ V}$$

On en déduit la fém de la pile :

$$\text{fém} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0,09 - 0,97 = -0,88 \text{ V}$$

Le pôle positif de la pile est donc l'électrode 1, alors que le pôle négatif est l'électrode 2. Le potentiel de l'électrode 1 ne peut que diminuer lorsque la pile fonctionne, il y a donc réduction de Hg^{2+} en ion Hg_2^{2+} , l'électrode 1 est donc la cathode, électrode siège de la réduction. Au

contraire, le potentiel de l'électrode 2 ne peut qu'augmenter, il y a donc oxydation de Sn^{2+} en ion Sn^{4+} , l'électrode fonctionne en tant qu'anode. On en déduit l'équation-bilan de fonctionnement :



b- Lorsque la pile ne débite plus, il y a égalité des potentiels d'oxydoréduction et consommation du réactif limitant, soit l'ion Hg_2^{2+} . On en déduit donc la valeur de $x = 0,5$.

D'où :

$$\begin{aligned}
 [\text{Sn}^{4+}] &= [\text{Hg}_2^{2+}] = 0,5 + 0,01 \approx 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \\
 [\text{Sn}^{2+}] &= 1 - 0,5 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{et de } K = \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Hg}^{2+}]^2} = 10^{\frac{0,97-0,09}{0,06} \times 2} = 10^{29,33} = 2,2 \cdot 10^{29}$$

on en déduit :

$$[\text{Hg}^{2+}] = \sqrt{\frac{0,5}{K}} = 10^{\frac{0,97-0,09}{0,06} \times 2} = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quantité d'électricité qui a traversé le circuit est :

$$Q = 2 \cdot x \cdot F \cdot 0,05 = 4,8 \cdot 10^3 \text{ C}$$